

Die
elektrische Leitungsfähigkeit der Fettsäuren
und ihre Abhängigkeit von der Temperatur.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
bei der
hohen philosophischen Fakultät
der königlichen Ludwigs-Maximilians-Universität München

eingereicht von

J. D. Otten
aus Amsterdam.

MÜNCHEN
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1887.

Die
elektrische Leitungsfähigkeit der Fettsäuren
und ihre Abhängigkeit von der Temperatur.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der königlichen Ludwigs-Maximilians-Universität München

eingereicht von

J. D. Otten

aus Amsterdam.



MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1887.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Seinen lieben Eltern.

§ 1. Einleitung.

Obwol auf dem Gebiete der elektrischen Leitungsfähigkeit von Flüssigkeiten in den letzten Jahren viele Arbeiten ausgeführt wurden, sind die Glieder der Fettsäurereihe $C_n H_{2n} O_2$ nur teilweise in den Bereich dieser Untersuchungen gezogen worden.

Kohlrausch¹⁾ bestimmte im Jahre 1876 die elektrische Leitungsfähigkeit wässriger Lösungen von Essigsäure bei den Temperaturen 18° und 26°; 1884 unterwarf Ostwald²⁾ die Carbonsäuren, jedoch nur in äusserst starker Verdünnung bei der konstanten Temperatur 25°, einer Untersuchung bezüglich ihrer Leitungsfähigkeit des elektrischen Stromes.

Schliesslich veröffentlichte Ostwald³⁾ vor Kurzem eine Abhandlung betreffs der Gültigkeit des Gesetzes von Kohlrausch für die stark verdünnten wässrigen Lösungen obiger Säuren.

Da eine vollständige Untersuchung der Leitungsfähigkeit der Fettsäuren und ihrer wässrigen Lösungen bei verschiedenen Temperaturen nicht vorlag, veranlasste mich Herr Professor Dr. Lommel eine systematische Bestimmung diesbezüglich durchzuführen.

1) F. Kohlrausch. Pogg. Ann. 159 -- p. 233 -- 1876. Wied. Ann. 6 p. 43. 1879.

2) W. Ostwald. Kolbe. J. f. pr. Chemie. N. F. Bd. 30 p. 93 u. 225. 1884. Bd. 31 p. 433 1885. Bd. 32 p. 300. 1885.

3) W. Ostwald. Ztschr. f. phys. Chem. 1 p. 74—86 u. p. 109. 1887.

In vorliegender Arbeit theile ich die Ergebnisse dieser Untersuchung mit, welche im physikalischen Institut der hiesigen Universität ausgeführt wurde.

Zuvor sei es mir noch gestattet den Herren Professoren DDr. E. Lommel und Fr. Narr, sowie Herrn Assistenten Dr. W. Donle für die mir ihrerseits im Verlaufe dieser Arbeit freundlichst zu Theil gewordene Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

§ 2. Die Methode.

Die Widerstandsbestimmung mittelst Wechselströmen geschah der Hauptsache nach in der von Kohlrausch angegebenen Weise.

Als Stromquelle diente das Inductorium eines gewöhnlichen Schlittenapparates, verbunden mit einem Foucault'schen Interruptor. Zwei Grove-Elemente lieferten den Hauptstrom während ein Daniell-Element den Quecksilberunterbrecher in Gang hielt. Durch Anwendung eines massiven Eisenkernes anstatt des Dratbündels im Schlittenapparat und eine am Interruptor angebrachte Dämpfungsfeder wurde eine vollkommene Gleichmässigkeit in der Stromunterbrechung erzielt.

Die Stromstärke wurde mittelst eines Elektrodynamometers in der Wheatstone'schen Brücke und eines Siemens'schen Universal-Rheostaten gemessen; wegen der weit sichereren Einstellung wurde diese Methode der einfacheren mittelst Telephons vorgezogen.

Durch passende Wahl der Widerstandsgefässe wurde der Widerstand der zu bestimmenden Flüssigkeit bei der Mehrzahl der Beobachtungen zwischen 50 und 500 S. E. gelegt.

Die grösste Genauigkeit bei der Messung erhielt ich bei der Anwendung eines Verzweigungswiderstandes aus zwei Rollen zu je 100 S. E. in der Wheatstone'schen Brücke.

Als Stromwender diente eine Poggendorff'sche Wippe.

Aus den jemaligen Einstellungen des Dynamometers bei der Einschaltung zweier um $\frac{1}{10}$ S. E. differierenden Widerstände im Rheostaten wurde der Widerstand der eingeschalteten Flüssigkeit bis auf 0,05 S. E. genau ermittelt.

Die Widerstandsgefässe befanden sich in einem grossen mit Wasser gefüllten doppelwandigen Kupferblechgefässe.

Die Beobachtungstemperaturen umfassen das Intervall 0° bis 40° C. Von der Bestimmung bei höheren Temperaturen wurde wegen Gefährdung der Widerstandsgefässe Abstand genommen. Die möglichst rasche Erwärmung beanspruchte eine Zeitdauer von ca. 20 Minuten; die langsame Abkühlung von etwa 6 bis 8 Stunden.

Durch einen Rührapparat wurde für gleichmässige Erwärmung und Abkühlung Sorge getragen.

§ 3. Die untersuchten Flüssigkeiten.

Sämtliche Materialien wurden in grösstmöglicher Reinheit aus dem Laboratorium von Hrn. Trommsdorff in Erfurt bezogen. Es waren dies Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, normale und Iso-Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure.

Die chemische Prüfung auf ihre Reinheit wurde zum Teil von Hrn. Th. Koenig im chemischen Institut der hiesigen Universität in freundlichster Weise ausgeführt; zum Teil unterwarf sie Verfasser selber einer diesbezüglichen Untersuchung. Sie ergab in aller Hinsicht befriedigende Resultate.

Die vier erstgenannten Säuren wurden sammt ihren wässrigen Lösungen, die letzteren hingegen als in Wasser schlecht oder nicht löslich nur in konzentriertem Zustande untersucht.

Die verschiedenen Lösungen wurden jeweilig dargestellt durch Mischung abgewogener Mengen konzentrierter Säure

mit dem, zur Erreichung eines bestimmten Konzentrationsgrades durch Rechnung erhaltenen, Volumen destillirten Wassers. Nach Wägung des Gemisches fand man durch Rechnung den genauen Procentgehalt der Lösung an Säure.

Sämmtliche Wägungen wurden in derselben verschliessbaren Flasche durch Schwingungsbeobachtungen bis auf 0,0001 g genau ausgeführt; die in den nachfolgenden Tabellen angegebenen Gewichtsprocente können in der dritten Decimale noch als vollkommen zuverlässig gelten.

Nur bei der Essigsäure wurden die Lösungen auf volumetrischem Wege erhalten und nach der Bestimmung des specifischen Gewichtes der genaue Procentgehalt an Essigsäurehydrat den Tabellen von Oudemans¹⁾ entnommen.

Die specifischen Gewichte wurden unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmassregeln mittelst der Mohr'schen Waage bestimmt. Aus den beobachteten specifischen Gewichten in der Nähe von 12° und 22° wurde die Abnahme für 1° bestimmt und vermittelt dieser eine Beobachtung nahe bei 18° auf genau 18° reducirt. Schliesslich wurden alle specifischen Gewichte auf Wasser von 4° C. bezogen.

Als auffällige Thatsache ergab sich hierbei eine bei der Mischung von Propionsäure und Buttersäure mit Wasser stattfindende Kontraktion, wie eine solche für Essigsäure schon längst nachgewiesen worden ist. — Bei der Ameisensäure trat eine solche Erscheinung nicht auf.

Die folgenden Tabellen enthalten eine Zusammenstellung der zur Untersuchung gelangten Säuren.

Darin bedeutet p den Procentgehalt der Lösung an Säure in Grammen, s_t das auf Wasser von 15° bezogene specifische Gewicht der Lösung bei der Beobachtungstemperatur t; s_{18° das auf genau 18° und Wasser von 4°

1) Oudemans. Landolt und Börnstein. Phys. chem. Tabellen p. 143. 1883.

reducirte specifische Gewicht; die letzte Kolumne enthält unter α die mittlere Abnahme des specifischen Gewichtes für 1° innerhalb des Temperatur-Intervalles 12° bis 22°.

	p	t	s _t	s _{18°}	α
Ameisensäure	4,943	17,85	1,0134	1,0143	0,00021
	9,549	18,60	1,0248	1,0258	0,00022
	20,343	17,15	1,0515	1,0520	0,00042
	29,827	18,00	1,0730	1,0739	0,00052
	39,946	17,50	1,0970	1,0976	0,00066
	50,021	18,15	1,1203	1,1214	0,00073
	59,960	17,10	1,1430	1,1440	0,00083
	70,064	17,45	1,1658	1,1663	0,00086
	89,023	17,75	1,2029	1,2036	0,00112
	98,535	18,05	1,2200	1,2210	0,00124
	100, —	17,60	1,2233	1,2238	0,00124
Essigsäure (Acid. acet. glac.)	4,33	19,00	1,0039	1,0050	0,00024
	9,79	17,50	1,0122	1,0129	0,00030
	20,79	17,50	1,0274	1,0281	0,00044
	30,46	17,40	1,0392	1,0400	0,00052
	37,80	18,60	1,0467	1,0480	0,00067
	49,37	18,40	1,0574	1,0586	0,00074
	58,32	17,80	1,0642	1,0649	0,00089
	67,50	18,00	1,0686	1,0695	0,00091
	90,87	18,00	1,0663	1,0672	0,00095
	95,92	18,30	1,0601	1,0613	0,00111
Propionsäure	1,001	18,25	1,0008	1,0017	0,00012
	5,011	18,65	1,0044	1,0055	0,00026
	10,078	18,30	1,0090	1,0098	0,00031
	15,049	17,90	1,0135	1,0144	0,00040
	20,024	18,00	1,0173	1,0180	0,00044
	30,034	18,10	1,0229	1,0239	0,00066
	50,092	18,05	1,0284	1,0293	0,00075
	69,991	18,80	1,0260	1,0276	0,00089
	90,481	17,75	1,0135	1,0141	0,00112
	100, —	17,40	0,9978	0,9980	0,00094

	p	t	s _t	s _{18°}	α
Buttersäure (normale)	1,002	18,50	1,0002	1,0012	0,00015
	5,024	18,25	1,0026	1,0036	0,00021
	10,067	18,10	1,0052	1,0061	0,00029
	15,029	18,10	1,0066	1,0075	0,00041
	20,011	18,05	1,0068	1,0077	0,00047
	30,040	18,20	1,0062	1,0072	0,00056
	50,041	18,45	1,0023	1,0035	0,00064
	70,014	18,45	0,9951	0,9962	0,00080
	89,971	17,90	0,9801	0,9808	0,00093
	100, —	18,10	0,9640	0,9649	0,00095
Isobuttersäure	100, —	18,30	0,9541	0,9553	0,00132
Valeriansäure	100, —	18,25	0,9333	0,9343	0,00090
Capronsäure	100, —	18,05	0,9333	0,9341	0,00095

Wie ersichtlich, nimmt der Procentgehalt, welcher einem Maximum der Kontraktion entspricht, in der Reihe dieser Säuren bedeutend ab. Für Essigsäure trifft dieses nach den Bestimmungen Oudemans mit einem zwischen 76 und 80 liegenden Procentgehalt zusammen; aus obiger Zusammenstellung ergibt sich dieses für Propionsäure annähernd bei einer etwa 50⁰/₀, für Buttersäure bei einer etwa 20⁰/₀ concentrirte Säure enthaltenden Lösung.

§ 4. Die Widerstandsgefässe.

Das im Allgemeinen sehr geringe elektrische Leitungsvermögen der zur Untersuchung gelangten Lösungen machte, mit Rücksicht auf die bei der Widerstandsbestimmung zu erreichende Genauigkeit, eine passende Wahl der Widerstandsgefässe dringend erforderlich.

Wie vorausszusehen, waren die gewöhnlich verwendeten offenen Widerstandsgefässe für die Untersuchung bei höheren

Temperaturen wegen der eintretenden Aenderung der Concentration in Folge der Verdunstung völlig unbrauchbar. Auf einen hermetischen Verschluss musste also unbedingt Bedacht genommen werden.

Das von Kohlrausch¹⁾ für die Widerstandsbestimmungen bei höheren Temperaturen angegebene Gefäss ergab sich für meine Versuche als nicht ganz zuverlässig.

Einerseits verursacht die Reinigung des Gefässes sehr leicht eine Verrückung der Elektroden, anderseits ist durch die ziemlich hohe Einschmelzstelle der Elektroden die Widerstandskapazität von der Höhe der Einfüllung der Flüssigkeit abhängig, was zu erheblichen Fehlern Veranlassung geben kann. Aber auch bei ein und derselben Füllung blieb die Widerstandskapazität innerhalb des Temperatur-Intervalles von 0° bis 40° nicht dieselbe. Als Etalon-Lösung verwendete ich die von Kohlrausch als solche empfohlene Maximal-Essigsäure. — Die für dieselbe aufgestellte Temperaturformel zur Berechnung der Widerstandskapazität auch bei höheren Temperaturen anzuwenden, trug ich Bedenken, da dieselbe aus den Resultaten der Beobachtungen bei einem weit kleineren Temperatur-Intervall abgeleitet wurde; auch nur für ein solches kann die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Temperatur durch eine lineare Gleichung annähernd richtig wiedergegeben werden. — Ich bestimmte deshalb für einige Temperaturen unterhalb 25° den Widerstand der in dem Widerstandsgefäss vorhandenen Maximal-Lösung, erwärmte darauf bis 40° und ermittelte nach erfolgter Abkühlung bis 25° bei weiter sinkender Temperatur wiederum den Widerstand und zwar bei möglichst genau den gleichen Temperaturen wie vorher. — Bei wiederholt angestellten Versuchen in dieser Richtung fand ich die Widerstandskapazität nach dem Erwärmen stets bedeutend vergrößert;

1) F. Kohlrausch. Wied. Ann. 6. p. 1. Taf. I. Fig. 3. 1879.

nach erfolgter Abkühlung bis auf die Zimmertemperatur stellte sich erst nach mehrstündigem Stehen im Wasserbade der vor der Erwärmung gefundene Wert wieder ein.

In folgende Tabelle habe ich die Resultate eines dieser Versuche in der Reihenfolge der Beobachtungen niedergelegt. Unter t sind die Beobachtungstemperaturen, unter w die im Rheostaten eingeschalteten Widerstände in S. E. und unter γ die daraus nach der Temperaturformel von Kohlrausch berechneten Widerstandskapacitäten angegeben. Die letzte Horizontalreihe enthält das Resultat der Beobachtung, nachdem das Gefäß vier Stunden bei Zimmertemperatur im Wasserbade sich selbst überlassen war.

t	w	γ
10,90	99,753	0,00001325
16,98	88,850	1326
21,98	81,538	1327
31,28	73,370	1378
22,01	82,433	1342
16,99	90,077	1343
16,97	88,865	1326

Die auftretende Aenderung zeigt denselben Verlauf wie wenn sie durch Vergrößerung der zwischen den Elektroden sich befindlichen Flüssigkeitssäule hervorgerufen worden wäre. Die Ursache dieser Erscheinung anderen Vorgängen als einer durch die Ausdehnung des Gefäßes bewirkten Aenderung in der Entfernung der Elektroden zuzuschreiben, scheint mir mit Rücksicht auf später bei einem demnächst zu beschreibenden Gefäße gemachten Erfahrungen nicht zulässig. Die erst lange Zeit nach der Abkühlung erfolgende Rückkehr in den Ausgangszustand dürfte vielleicht auf Rechnung einer elastischen Nachwirkung des Glases zu schreiben sein.

Nach Obigem schien es mir nicht geraten, dieses Gefäß für meine Untersuchungen zu verwenden.

Ausgezeichnete Resultate erhielt ich dagegen mit einem von Hrn. Berberich, Präparator am hiesigen physikalischen Institut, verfertigten Apparate. Bei diesem sind alle oben hervorgetretenen Mängel gründlich beseitigt.

Die Einrichtung dieses Gefässes, welches mit dem von Kohlrausch¹⁾ für die Untersuchung sehr verdünnter Lösungen verwendeten, äusserlich grosse Aehnlichkeit zeigt, sich jedoch wesentlich von demselben unterscheidet, ist aus den beiden zu einander senkrechten Aufrissen, Taf. I. Fig. 1 und aus folgender Beschreibung ersichtlich.

Ein etwa 70 mm hohes, im Lichten 46 mm weites cylindrisches Gefäss ist durch eine aufgeschliffene 7 mm dicke Glasscheibe luftdicht verschliessbar. An fünf Stellen ist diese Scheibe durchbohrt. Drei Durchbohrungen, eine im Centrum der Platte, die beiden anderen symmetrisch zur ersteren auf einem Durchmesser gelegen, dienen zur Befestigung der Elektroden. Letztere beiden Bohrungen sind gerade weit genug, um den zu den Elektroden führenden Platindrähten den Durchgang zu gestatten, deren unveränderliche Lage überdies oberhalb der Platte durch einen mit drei entsprechenden Bohrungen versehenen Hartkautschukstreifen gesichert ist. Letzterer wird durch eine Mutterschraube und einen mit Schraubengewinde versehenen dicken Messingdraht an die Scheibe angedrückt. Der Messingdraht trägt an der unteren Seite der Scheibe einen aufgeschraubten Platinkopf, welcher mit einem dünnen Lederplättchen als Zwischenmittel an der Glasscheibe anliegt.

Der kapillare Raum zwischen den Elektrodendrähten und den Wandungen der Bohrungen wurde mit Paraffin ausgefüllt, wodurch ein hermetischer Verschluss erzeugt wurde. Die zu den Elektroden führenden Platindrähte verbürgen durch ihre Dicke eine bei sorgfältiger Behandlung unveränderliche Stellung. Die Elektroden selbst sind aus

1) F. Kohlrausch. Wied, Ann. 26, p. 161, 1885.

sehr dickem Platinblech angefertigt und mit Platinmoor überzogen; ihre Oberfläche beträgt 10 qcm. In Folge ihrer halbcylindrischen Gestalt nähern sie sich einander an den Rändern bedeutend mehr als in der Mitte; ihre gegenseitige Entfernung beträgt an den Rändern etwa 10 mm, in der Mitte etwa 25 mm.

Um die Unabhängigkeit der Widerstandskapazität von der Höhe der Einfüllung zu erzielen, wurde der in das Gefäss hereinragende Teil der Elektrodendrähte mit Email überzogen.

Beim Reinigen blieben die Elektroden unveränderlich an der Glasscheibe und wurden nur wiederholt in destillirtes Wasser, Alkohol und Schwefeläther getaucht.

Da bei der Erwärmung des Gefässes im Wasserbade die Ausdehnung der Flüssigkeit und der sich darüber befindlichen Luft ein Losreissen der Scheibe vom Gefässe befürchten liess, wurde ein unten in eine Kapillare ausgezogenes Steigrohr angebracht, welches in eine vierte Bohrung der Scheibe luftdicht eingeschliffen war. Bei stattfindender Erwärmung steigt die Flüssigkeit in das Rohr und sinkt nach erfolgter Abkühlung auf ihr voriges Niveau zurück. Da das Steigrohr aus dem Wasserbade herausragt, kann bei diesem Apparate von einer Verdampfung der Flüssigkeit nicht die Rede sein.

Die fünfte Bohrung in der Glasscheibe dient zur Aufnahme eines eingeschiffenen in $1/5^0$ geteilten Thermometers (Ablesung auf $0,02^0$ genau), dessen Quecksilbergefass bis zur mittleren Höhe des Gefässes in die Flüssigkeit hineinragt.

Der Hauptunterschied zwischen diesem Gefässe und dem von Kohlrausch liegt darin, dass die Flüssigkeit oder der Dampf im Inneren des Gefässes nur mit Glas und Platin in Berührung kommen kann. Dieses ist für die Untersuchung der Fettsäuren, welche alle Metalle ausser Platin stark angreifen, ein absolutes Erforderniss. So lange der

Schraubenkopf a (siehe Fig. 1 Taf. I) aus Kupfer bestand, erhielt ich bei Versuchen mit Essigsäure schon bei der Erwärmung bis auf 20° durch die Einwirkung der Dämpfe auf das Kupfer nach erfolgter Abkühlung nicht mehr den ursprünglich gefundenen Wert des Widerstandes, sondern einen um 2 bis 6 pct. kleineren. Untrüglich blaugrüne Tropfen, welche sich auf dem Kupfer kondensirt hatten und offenbar auch in die Lösung geraten waren, liessen mich über die Ursache dieser Abweichung nicht im Unklaren. Völlige Abhilfe dieses Uebelstandes wurde erst durch Ersatz dieses Kupferstückes durch einen Platinkopf herbeigeführt.

Dieses Gefäss ergab bei Bestimmungen der Widerstandskapazität mittelst derselben Maximal-Essigsäure-Lösung, welche oben zur Verwendung kam, für Temperaturen zwischen 15° und 25° den von Erwärmung oder Abkühlung durchaus unabhängigen konstanten Wert 0,000009502. Kontrol-Bestimmungen der Widerstandskapazität im Verlaufe der Untersuchungen mit dem Gefässe führten stets zu demselben Resultate.

Das zweite zur Verwendung gelangte Widerstandsgefäss zeigt Fig. 2 Taf. I. Eingeschliffene Glasstöpsel sichern einen hermetischen Verschluss, welcher bei der Erwärmung bis auf 40° nicht gelockert wird; die Einschlifffläche ist überdies 2 cm hoch. Sobald die Einfüllung bis über die Einschmelzstelle der Platin-Elektroden in die Glasstöpsel erfolgte, zeigte sich die Widerstandskapazität als konstant. Dieselbe wurde mittelst Kupfervitriol und Bittersalz bestimmt und ergab als übereinstimmendes Resultat die Quecksilberkapazität 0,001194.

§ 5. Die Widerstandsmessungen.

Die Lösungen der Ameisensäure wurden in Gefäss Fig. 2 untersucht mit Ausnahme der ca. 90 procentigen und der konzentrierten, deren Leitungsvermögen wie das sämtlicher anderer Lösungen in Gefäss Fig. 1 bestimmt wurde.

Die Temperaturablesung geschah beim 2. Gefäss mittelst eines in $\frac{1}{10}^{\circ}$ getheilten Normalthermometers, welches im Wasserbade bis zur Höhe des Gefässes eingetaucht war; beim anderen Gefäss mittelst des in der Scheibe eingeschliffenen Thermometers, welches sorgfältig mit dem Normalthermometer verglichen worden war.

Nachdem eine Bestimmung bei ca. 18° vorgenommen war, wurde zur Erwärmung bis zu 40° geschritten und dann bei sinkender Temperatur in Intervallen von 5° zu 5° der Widerstand gemessen. Da die dicken Wandungen des Gefässes eine Verzögerung der Abkühlung der Lösung gegenüber dem Wasserbade verursachten, wurde jedesmal durch passende Erwärmung das Wasserbad längere Zeit auf der Temperatur gehalten, bei welcher beobachtet werden sollte. Zur Kontrolle wurde auch nach der Erwärmung bei jeder Lösung wiederum der Widerstand bei ca. 18° ermittelt. Dabei erhielt ich durchweg den vorher gefundenen Wert zurück. Besonders beim 1. Gefäss war die Uebereinstimmung eine äusserst vollkommene.

Folgende Tabelle gibt einen der mit Gefäss 1. angestellten Probeversuche wieder, woraus dessen Brauchbarkeit und unbedingte Zuverlässigkeit hervorgeht. Es bedeutet t die Beobachtungstemperatur, w den bei dieser Temperatur eingeschaltete Widerstand in S.E. u. $k \cdot 10^8$ das daraus berechnete, auf Quecksilber als Einheit bezogene Leitungsvermögen. Dieser Versuch fand mit einer etwa 38 procentigen Essigsäure-Lösung statt.

t	w	$k \cdot 10^8$
17,99	89,981	10,56
20,08	86,225	11,02
25,00	80,457	11,81
29,98	74,700	12,72
34,99	69,971	13,58
40,01	66,308	14,33
35,03	69,867	13,60
30,00	74,642	12,73
25,04	80,294	11,83
20,06	86,207	11,02
18,01	89,819	10,58

Die gute Uebereinstimmung und die Unveränderlichkeit der Lösung sind aus diesen Resultaten unverkennbar. Die Notwendigkeit, aus den Beobachtungen bei steigender und sinkender Temperatur zu interpoliren, kam hierbei gänzlich in Wegfall.

Im Ganzen gelangten 44 verschiedene Lösungen zur Untersuchung. Von der Ameisensäure sowol, wie von der Essigsäure wurde bei sämtlichen Konzentrationsgraden, ausser der ganz concentrirten, das Leitungsvermögen innerhalb des ganzen Temperatur-Intervalles 0° bis 40° bestimmt. Bei der Propionsäure und der Buttersäure glaubte ich diese ausge dehntere Bestimmungen auf vier, beziehungsweise sechs verschiedene Lösungen beschränken zu dürfen wegen des sich herausstellenden völlig analogen Verlaufes der Temperatur-Kurven.

Deshalb bestimmte ich für die übrigen Lösungen das Leitungsvermögen bei einer Temperatur oberhalb, einer unterhalb und einer in der Nähe von 18° , woraus ich dann das für 18° gültige Leitungsvermögen mit annähernder Genauigkeit durch Interpolation erhielt.

Bei den ganz concentrirten Säuren, sowie bei der ca. 90 procentigen Propion- und Buttersäure wurde mit ungleichen Vergleichswiderständen (1:100 resp. 1:10) in der Wheatstone'schen Brücke gearbeitet.

Das Leitungsvermögen sämtlicher Lösungen wurde auf Quecksilber bezogen; behufs bequemerer Darstellung jedoch wurde es in sämtlichen Tabellen mit 10^8 multiplicirt.

Das zur Herstellung der Lösungen verwandte destillirte Wasser zeigte durchweg das Leitungsvermögen $0,023 \cdot 10^{-8}$.

Aus den für jede Lösung bei zehn verschiedenen Temperaturen beobachteten Leitungsvermögen wurde mittelst der Methode der kleinsten Quadrate eine Gleichung 2. Grades nach der Formel $k_t = k_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$ aufgestellt, welche

in befriedigender Weise die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Temperatur wiedergibt.

Die erstfolgenden 28 Tabellen enthalten die bei den Bestimmungen im Temperatur-Intervall 0° bis 40° erhaltenen Resultate.

Darin bedeuten:

t die Beobachtungstemperatur,

$10^8 k$ in der zweiten Kolumne das bei dieser Temperatur beobachtete,

$10^8 k$ in der dritten Kolumne das aus der über jeder Tabelle sich befindenden Temperatur-Formel für die betreffende Lösung berechnete Leitungsvermögen,

d die Differenz zwischen den für $10^8 k$ berechneten und für $10^8 k$ beobachteten Werte.

Die beiden letzten Kolumnen enthalten unter $10^8 K$ die aus der Temperaturformel für die abgerundeten von 5° zu 5° fortschreitenden Temperaturen berechneten Werte des Leitungsvermögens.

1) Ameisensäure: 4,943%.

$10^8 k t = 34,855 (1 + 0,02871 t - 0,00012447 t^2).$					
t	$10^8 k$		d	$10^8 K$	
	beob.	ber.		t	ber.
39,80	67,85	67,81	— 0,04	40	67,95
33,57	63,65	63,56	— 0,09	35	64,55
30,11	61,15	61,05	— 0,10	30	60,95
25,09	57,25	57,23	— 0,02	25	57,15
19,91	53,15	53,06	— 0,09	20	53,15
18,02	51,39	51,48	+ 0,09	18	51,45
15,05	48,75	48,93	+ 0,18	15	48,90
10,50	44,70	44,88	+ 0,18	10	44,45
6,50	41,20	41,18	— 0,02	5	39,75
0,00	35,00	34,85	— 0,15	0	34,85

2) Ameisensäure: 9,5490/o.

$$10^8 k_t = 48,995 (1 + 0,02652 t - 0,00010742 t^2).$$

t	10 ⁸ k		d	10 ⁸ K	
	beob.	ber.		t	ber.
40,07	92,45	92,62	+ 0,17	40	92,55
35,03	87,90	88,06	+ 0,16	35	88,05
30,02	83,65	83,27	— 0,38	30	83,25
25,01	78,45	78,21	— 0,24	25	78,20
20,35	73,35	73,26	— 0,09	20	72,90
18,45	71,20	71,18	— 0,02	18	70,70
15,55	67,55	67,93	+ 0,38	15	67,30
10,12	61,30	61,61	+ 0,31	10	61,45
5,00	55,45	55,36	— 0,09	5	55,36
0,00	49,15	48,99	— 0,16	0	49,00

3) Ameisensäure: 20,3430/o.

$$10^8 k_t = 65,292 (1 + 0,02431 t - 0,00008783 t^2).$$

t	10 ⁸ k		d	10 ⁸ K	
	beob.	ber.		t	ber.
40,00	119,3	119,6	+ 0,3	40	119,6
35,05	114,1	113,9	— 0,2	35	113,8
30,00	108,0	107,8	— 0,2	30	107,8
25,04	101,6	101,4	— 0,2	25	101,4
20,01	94,8	94,8	±	20	94,7
18,19	92,2	92,3	+ 0,1	18	92,0
15,02	87,6	87,8	+ 0,2	15	87,8
10,06	80,5	80,7	+ 0,2	10	80,6
4,98	73,0	73,1	+ 0,1	5	73,1
0,00	65,5	65,3	— 0,2	0	65,3

4) Ameisensäure: 29,827⁰/_o.

$$10^8 k_t = 69,897 (1 + 0,02293 t - 0,00007555 t^2).$$

t	10 ⁸ k		d	10 ⁸ K	
	beob.	ber.		t	ber.
40,01	125,3	125,6	+ 0,3	40	125,6
35,06	119,8	119,6	— 0,2	35	119,5
30,04	113,5	113,3	— 0,2	30	113,2
25,04	106,9	106,7	— 0,2	25	106,7
20,03	99,9	99,9	+	20	99,8
17,98	96,9	97,0	+ 0,1	18	97,0
15,06	92,7	92,8	+ 0,1	15	92,8
10,06	85,3	85,5	+ 0,2	10	85,4
4,99	77,7	77,8	+ 0,1	5	77,8
0,00	70,1	69,9	— 0,2	0	69,9

5) Ameisensäure: 39,946⁰/_o.

$$10^8 k_t = 67,136 (1 + 0,02180 t - 0,00006633 t^2).$$

t	10 ⁸ k		d	10 ⁸ K	
	beob.	ber.		t	ber.
40,02	118,4	118,6	+ 0,2	40	118,6
35,03	113,0	113,0	+	35	112,9
30,02	107,3	107,1	— 0,2	30	107,0
25,00	101,1	100,9	— 0,2	25	100,9
20,03	94,7	94,7	±	20	94,6
18,01	92,0	92,1	+ 0,1	18	92,0
15,02	87,9	88,1	+ 0,2	15	88,1
10,06	81,3	81,4	+ 0,1	10	81,3
5,08	74,4	74,5	+ 0,1	5	74,3
0,00	67,3	67,1	— 0,2	0	67,1

6) Ameisensäure: 50,021⁰/o.

$10^8 kt = 58,886 (1 + 0,02150 t - 0,00006817 t^2).$					
t	$10^8 k$		d	$10^8 K$	
	beob.	ber.		t	ber.
40,03	103,05	103,14	+ 0,09	40	103,1
35,02	98,35	98,31	— 0,04	35	98,3
30,00	93,45	93,26	— 0,19	30	93,3
25,02	88,10	88,05	— 0,05	25	88,0
20,03	82,70	82,64	— 0,06	20	82,6
17,99	80,20	80,37	+ 0,17	18	80,4
15,02	76,85	77,00	+ 0,15	15	77,0
10,01	71,10	71,16	+ 0,06	10	71,1
5,07	65,30	65,20	— 0,10	5	65,1
0,00	58,90	58,89	— 0,01	0	58,9

7) Ameisensäure: 59,960⁰/o.

$10^8 kt = 48,254 (1 + 0,02092 t - 0,00006659 t^2).$					
t	$10^8 k$		d	$10^8 K$	
	beob.	ber.		t	ber.
40,01	83,55	83,50	— 0,05	40	83,5
35,00	79,80	79,65	— 0,15	35	79,65
30,00	75,90	75,65	— 0,25	30	75,65
25,04	71,60	71,52	— 0,08	25	71,5
20,02	67,30	67,17	— 0,13	20	67,2
17,99	65,40	65,38	— 0,02	18	65,4
15,01	62,65	62,70	+ 0,05	15	62,7
10,06	57,85	58,09	+ 0,24	10	58,05
5,02	53,20	53,24	+ 0,04	5	53,2
0,00	48,40	48,25	— 0,15	0	48,25

8) Ameisensäure: 70,064⁰/₀.

$$10^8 kt = 36,629 (1 + 0,01922 t - 0,00003381 t^2).$$

t	10 ⁸ k		d	10 ⁸ K	
	beob.	ber.		t	ber.
40,02	62,75	62,82	+ 0,07	40	62,8
35,01	59,95	59,86	— 0,09	35	59,85
30,05	56,75	56,76	+ 0,01	30	56,65
25,05	53,55	53,48	— 0,07	25	53,45
20,02	50,35	50,23	— 0,12	20	50,2
18,04	48,70	48,92	+ 0,22	18	48,9
15,02	46,95	46,92	— 0,03	15	46,9
10,04	43,60	43,57	— 0,03	10	43,55
5,00	40,20	40,12	— 0,08	5	40,1
0,00	36,60	36,63	+ 0,03	0	36,65

9) Ameisensäure: 89,023⁰/₀.

$$10^8 kt = 13,047 (1 + 0,02001 t - 0,00006006 t^2).$$

t	10 ⁸ k		d	10 ⁸ K	
	beob.	ber.		t	ber.
40,00	22,31	22,24	— 0,07	40	22,24
35,01	21,25	21,23	— 0,02	35	21,22
30,02	20,17	20,18	+ 0,01	30	20,17
25,01	19,08	19,09	+ 0,01	25	19,08
20,06	17,94	17,97	+ 0,03	20	17,95
18,02	17,59	17,50	— 0,09	18	17,49
15,02	16,76	16,79	+ 0,03	15	16,79
9,97	15,75	15,58	— 0,19	10	15,58
5,06	14,41	14,35	— 0,06	5	14,33
0,00	13,00	13,05	+ 0,05	0	13,05

10) Essigsäure: 4,33⁰/₀.

$10^8 \text{ kt} = 7,5227 (1 + 0,02887 \text{ t} - 0,00009137 \text{ t}^2),$					
t	10^8 k		d	10^8 K	
	beob.	ber.		t	ber.
39,98	15,07	15,11	+ 0,04	40	15,11
35,03	14,30	14,29	— 0,01	35	14,28
30,02	13,46	13,42	— 0,04	30	13,42
25,00	12,54	12,52	— 0,02	25	12,52
20,00	11,60	11,59	— 0,01	20	11,59
18,00	11,22	11,21	— 0,01	18	11,21
15,00	10,60	10,63	+ 0,03	15	10,63
10,02	9,60	9,63	+ 0,03	10	9,63
5,06	8,55	8,60	+ 0,05	5	8,59
0,00	7,58	7,52	— 0,06	0	7,52

11) Essigsäure: 9,79⁰/₀.

$10^8 \text{ kt} = 9,4185 (1 + 0,02936 \text{ t} - 0,00008453 \text{ t}^2),$					
t	10^8 k		d	10^8 K	
	beob.	ber.		t	ber.
40,03	19,19	19,21	+ 0,02	40	19,21
35,02	18,13	18,13	+	35	18,13
30,00	17,03	17,00	— 0,03	30	17,00
25,00	15,85	15,83	— 0,02	25	15,83
20,00	14,65	14,63	— 0,02	20	14,63
18,14	14,16	14,17	+ 0,01	18	14,14
15,14	13,40	13,42	+ 0,02	15	13,39
10,20	12,14	12,16	+ 0,02	10	12,10
5,16	10,80	10,82	+ 0,02	5	10,78
0,00	9,45	9,42	— 0,03	0	9,42

12) Essigsäure: 20,79⁰/o.

$$10^8 k t = 9,9500 (1 + 0,03009 t - 0,00006589 t^2).$$

t	10 ⁸ k		d	10 ⁸ K	
	beob.	ber.		t	ber.
40,01	20,82	20,88	+ 0,06	40	20,88
35,03	19,66	19,63	— 0,03	35	19,62
29,97	18,39	18,33	— 0,06	30	18,34
25,02	17,06	17,03	— 0,03	25	17,02
20,00	15,69	15,68	— 0,01	20	15,68
18,00	15,12	15,13	— 0 01	18	15,13
14,96	14,23	14,28	+ 0,05	15	14,29
9,93	12,82	12,86	+ 0,04	10	12,88
4,92	11,37	11,41	+ 0,04	5	11,43
0,00	10,01	9,95	— 0,06	0	9,95

13) Essigsäure: 30,46⁰/o.

$$10^8 k t = 8,4490 (1 + 0,03065 t - 0,00005578 t^2).$$

t	10 ⁸ k		d	10 ⁸ K	
	beob.	ber.		t	ber.
40,02	18,00	18,06	+ 0,06	40	18,05
34,92	16,96	16,92	— 0,04	35	16,92
30,04	15,82	15,80	— 0,02	30	15,79
24,99	14,68	14,63	— 0,05	25	14,63
20,07	13,49	13,46	— 0,03	20	13,44
18,10	12,95	12,98	+ 0,03	18	12,96
15,04	12,18	12,24	+ 0,06	15	12,23
10,05	10,96	11,00	+ 0,04	10	10,99
4,97	9,72	9,72	±	5	9,73
0,00	8,49	8,45	— 0,04	0	8,45

14) Essigsäure: 37,80⁰/o.

$$10^8 k_t = 6,7346 (1 + 0,03237 t - 0,00012094 t^2).$$

t	10 ⁸ k		d	10 ⁸ K	
	beob.	ber.		t	ber.
40,01	14,33	14,36	— 0,03	40	14,36
35,03	13,60	13,57	— 0,03	35	13,56
30,00	12,73	12,73	±	30	12,73
25,04	11,83	11,86	+ 0,03	25	11,85
20,06	11,02	10,94	— 0,08	20	10,93
18,01	10,58	10,55	— 0,03	18	10,55
15,10	9,97	9,99	+ 0,02	15	9,97
10,00	8,88	8,96	+ 0,08	10	8,96
5,09	7,89	7,94	+ 0,05	5	7,92
0,00	6,90	6,83	— 0,07	0	6,83

15) Essigsäure: 49,37⁰/o.

$$10^8 k_t = 4,6056 (1 + 0,03063 t + 0,00000122 t^2).$$

t	10 ⁸ k		d	10 ⁸ K	
	beob.	ber.		t	ber.
40,05	10,252	10,264	+ 0,012	40	10,257
35,03	9,557	9,554	— 0,003	35	9,543
30,00	8,856	8,842	— 0,014	30	8,842
25,07	8,159	8,146	— 0,013	25	8,136
20,05	7,440	7,436	— 0,004	20	7,429
18,02	7,115	7,149	+ 0,004	18	7,152
15,03	6,709	6,727	+ 0,018	15	6,723
10,01	6,009	6,018	+ 0,009	10	6,017
5,01	5,313	5,312	— 0,001	5	5,311
0,00	4,615	4,606	— 0,009	0	4,606

16) Essigsäure: 58,32⁰/o.

$10^8 \text{ kt} = 2,9567 (1 + 0,03099 \text{ t} + 0,00000797 \text{ t}^2).$					
t	10^8 k		d	10^8 K	
	beob.	ber.		t	ber.
40,03	6,649	6,662	+ 0,013	40	6,660
34,98	6,199	6,191	— 0,008	35	6,192
30,01	5,738	5,728	— 0,010	30	5,727
25,05	5,279	5,267	— 0,012	25	5,262
20,06	4,802	4,804	+ 0,002	20	4,799
17,98	4,609	4,612	+ 0,003	18	4,614
15,03	4,327	4,339	+ 0,012	15	4,336
10,01	3,868	3,876	+ 0,008	10	3,875
5,06	3,421	3,421	±	5	3,415
0,00	2,965	2,957	— 0,008	0	2,957

17) Essigsäure: 67,50⁰/o.

$10^8 \text{ kt} = 1,6751 (1 + 0,03330 \text{ t} + 0,00000776 \text{ t}^2.)$					
t	10^8 k		d	10^8 K	
	beob.	ber.		t	ber.
40,01	3,919	3,928	+ 0,009	40	3,927
34,97	3,646	3,642	— 0,004	35	3,643
30,03	3,372	3,362	— 0,010	30	3,360
25,06	3,084	3,081	— 0,003	25	3,078
20,24	2,807	2,809	+ 0,002	20	2,796
18,09	2,688	2,688	±	18	2,683
15,01	2,507	2,515	+ 0,008	15	2,515
10,00	2,230	2,234	+ 0,004	10	2,234
4,98	1,954	1,953	— 0,001	5	1,954
0,00	1,679	1,675	— 0,004	0	1,675

18) Essigsäure: 90,87⁰/o.

$10^8 kt = 0,1279 (1 + 0,04360 t - 0,00008124 t^2).$					
t	$10^8 k$		d	$10^8 K$	
	beob.	ber.		t	ber.
40,02	0,3350	0,3344	— 0,0006	40	0,3343
35,01	0,3097	0,3104	+ 0,0007	35	0,3104
29,99	0,2852	0,2858	+ 0,0006	30	0,2858
25,03	0,2605	0,2610	+ 0,0005	25	0,2608
20,06	0,2360	0,2356	— 0,0004	20	0,2353
18,05	0,2260	0,2252	— 0,0008	18	0,2249
15,03	0,2122	0,2094	— 0,0028	15	0,2092
10,02	0,1792	0,1827	+ 0,0035	10	0,1826
5,06	0,1556	0,1559	+ 0,0003	5	0,1555
0,00	0,1287	0,1279	— 0,0008	0	0,1279

19) Propionsäure: 10,078⁰/o.

$10^8 kt = 6,9743 (1 + 0,02848 t - 0,00006825 t^2).$					
t	$10^8 k$		d	$10^8 K$	
	beob.	ber.		t	ber.
40,04	14,13	14,16	+ 0,03	40	14,16
35,02	13,35	13,35	+ 0,00	35	13,34
30,03	12,57	12,51	— 0,06	30	12,50
25,06	11,68	11,65	— 0,03	25	11,64
20,06	10,75	10,77	+ 0,02	20	10,76
17,96	10,40	10,39	— 0,01	18	10,40
15,04	9,83	9,86	+ 0,03	15	9,85
10,00	8,89	8,91	+ 0,02	10	8,91
5,02	7,95	7,96	+ 0,01	5	7,96
0,00	6,99	6,97	— 0,02	0	6,97

20) Propionsäure: 30,034%.

$$10^8 kt = 4,8491 (1 + 0,03265 t - 0,00003424 t^2).$$

t	10 ⁸ k		d	10 ⁸ K	
	beob.	ber.		t	ber.
40,02	10,924	10,920	— 0,004	40	10,917
35,06	10,191	10,196	+ 0,005	35	10,187
30,02	9,455	9,453	— 0,002	30	9,450
24,99	8,697	8,702	+ 0,005	25	8,704
20,09	7,949	7,963	+ 0,014	20	7,949
17,99	7,663	7,643	— 0,020	18	7,645
14,96	7,181	7,180	— 0,001	15	7,187
10,00	6,420	6,416	— 0,004	10	6,416
5,05	5,638	5,644	+ 0,006	5	5,637
0,00	4,850	4,849	— 0,001	0	4,849

21) Propionsäure: 50,092%.

$$10^8 kt = 2,1642 (1 + 0,03504 t - 0,00000527 t^2).$$

t	10 ⁸ k		d	10 ⁸ K	
	beob.	ber.		t	ber.
40,02	5,172	5,181	+ 0,009	40	5,179
35,05	4,810	4,808	— 0,002	35	4,805
30,01	4,442	4,430	— 0,012	30	4,429
25,02	4,065	4,055	— 0,010	25	4,053
19,98	3,670	3,679	+ 0,009	20	3,676
18,03	3,523	3,528	+ 0,005	18	3,526
15,03	3,296	3,302	+ 0,006	15	3,299
10,00	2,914	2,921	+ 0,007	10	2,921
5,01	2,545	2,544	— 0,001	5	2,543
0,00	2,170	2,164	— 0,006	0	2,164

22) Propionsäure: 69,991⁰/_o.

$$10^8 k_t = 0,4809 (1 + 0,03520 t + 0,00004153 t^2).$$

t	10 ⁸ k		d	10 ⁸ K	
	beob.	ber.		t	ber.
40,02	1,1880	1,1902	+ 0,0022	40	1,1898
35,01	1,1004	1,0979	— 0,0025	35	1,0977
30,02	1,0110	1,0070	— 0,0040	30	1,0066
24,99	0,9165	0,9164	— 0,0001	25	0,9164
20,00	0,8281	0,8274	— 0,0007	20	0,8274
18,01	0,7919	0,7922	+ 0,0003	18	0,7920
15,03	0,7381	0,7398	+ 0,0017	15	0,7392
10,00	0,6516	0,6521	+ 0,0005	10	0,6521
5,01	0,5681	0,5662	— 0,0019	5	0,5660
0,00	0,4820	0,4809	— 0,0011	0	0,4809

23) Buttersäure: 5,024⁰/_o.

$$10^8 k_t = 5,6046 (1 + 0,02587 t - 0,00008184 t^2).$$

t	10 ⁸ k		d	10 ⁸ K	
	beob.	ber.		t	ber.
40,01	10,656	10,671	+ 0,015	40	10,669
34,99	10,112	10,115	+ 0,003	35	10,117
29,99	9,561	9,540	— 0,021	30	9,541
25,04	8,970	8,947	— 0,023	25	8,942
20,07	8,336	8,335	— 0,001	20	8,320
17,99	8,053	8,064	+ 0,011	18	8,065
15,00	7,660	7,676	+ 0,016	15	7,676
10,01	6,999	7,010	+ 0,011	10	7,008
5,04	6,305	6,324	+ 0,019	5	6,318
0,00	5,628	5,605	— 0,023	0	5,605

24) Buttersäure: 10,067⁰/₀.

$$10^8 k_t = 6,3231 (1 + 0,02703 t - 0,00008912 t^2).$$

t	10 ⁸ k		d	10 ⁸ K	
	beob.	ber.		t	ber.
40,00	12,263	12,257	— 0,006	40	12,257
35,01	11,603	11,615	+ 0,012	35	11,614
30,03	10,940	10,947	+ 0,007	30	10,943
25,01	10,252	10,245	— 0,007	25	10,243
20,00	9,534	9,516	— 0,018	20	9,516
18,00	9,223	9,217	— 0,006	18	9,217
15,02	8,759	8,762	+ 0,003	15	8,760
10,01	7,965	7,977	+ 0,012	10	7,976
5,00	7,143	7,163	+ 0,020	5	7,163
0,00	6,340	6,323	— 0,017	0	6,323

25) Buttersäure: 20,011⁰/₀.

$$10^8 k_t = 5,4500 (1 + 0,03086 t - 0,00010115 t^2).$$

t	10 ⁸ k		d	10 ⁸ K	
	beob.	ber.		t	ber.
40,04	11,285	11,300	+ 0,015	40	11,296
34,99	10,666	10,659	— 0,007	35	10,661
30,04	10,027	10,004	— 0,023	30	9,999
25,01	9,329	9,311	— 0,018	25	9,310
20,06	8,593	8,602	+ 0,009	20	8,593
18,04	8,272	8,304	+ 0,032	18	8,298
15,01	7,832	7,850	+ 0,018	15	7,849
10,01	7,103	7,078	— 0,025	10	7,077
5,04	6,288	6,284	— 0,004	5	6,277
0,00	5,448	5,450	+ 0,002	0	5,450

26) Buttersäure: 30,040/o.

$$10^8 kt = 4,2282 (1 + 0,03104 t - 0,00007571 t^2).$$

t	10 ⁸ k		d	10 ⁸ K	
	beob.	ber.		t	ber.
40,00	8,960	8,966	+ 0,006	40	8,966
35,01	8,431	8,431	±	35	8,430
30,04	7,891	7,882	— 0,009	30	7,877
25,04	7,323	7,313	— 0,010	25	7,309
20,05	6,732	6,731	— 0,001	20	6,725
18,02	6,483	6,489	+ 0,006	18	6,487
15,02	6,114	6,127	+ 0,013	15	6,125
10,00	5,508	5,509	+ 0,001	10	5,509
5,04	4,889	4,882	— 0,007	5	4,876
0,00	4,228	4,228	±	0	4,228

27) Buttersäure: 50,041/o.

$$10^8 kt = 1,7645 (1 + 0,03289 t - 0,00005112 t^2).$$

t	10 ⁸ k		d	10 ⁸ K	
	beob.	ber.		t	ber.
40,01	3,936	3,942	+ 0,006	40	3,942
34,98	3,689	3,684	— 0,005	35	3,685
30,04	3,433	3,427	— 0,006	30	3,424
25,03	3,162	3,161	— 0,001	25	3,159
20,05	2,892	2,892	±	20	2,889
18,00	2,775	2,770	— 0,005	18	2,770
15,02	2,608	2,616	+ 0,008	15	2,615
10,04	2,340	2,338	— 0,002	10	2,336
5,03	2,057	2,052	— 0,005	5	2,052
0,00	1,763	1,764	+ 0,001	0	1,761

28) Buttersäure: 70,014%.

$$10^8 k_t = 0,3150 (1 + 0,03648 t + 0,00002008 t^2).$$

t	10 ⁸ k		d	10 ⁸ K	
	beob.	ber.		t	ber.
40,02	0,7842	0,7851	+ 0,0009	40	0,7848
35,01	0,7264	0,7251	— 0,0013	35	0,7250
30,00	0,6659	0,6656	— 0,0003	30	0,6656
25,02	0,6047	0,6065	+ 0,0018	25	0,6063
20,06	0,5488	0,5481	— 0,0007	20	0,5474
18,02	0,5247	0,5241	— 0,0006	18	0,5239
15,02	0,4889	0,4890	+ 0,0001	15	0,4888
10,02	0,4295	0,4308	+ 0,0013	10	0,4306
5,02	0,3737	0,3729	— 0,0008	5	0,3726
0,00	0,3149	0,3150	+ 0,0001	0	0,3150

In den folgenden Tabellen gebe ich die Zusammenstellung der durch Einzelbeobachtungen bei den übrigen Lösungen und concentrirten Säuren erhaltenen Resultate. In der ersten Vertikalreihe sind die betreffenden Säuren, in der zweiten unter p ihre Gewichtsprocente in der untersuchten Lösung angegeben — nur bei der Essigsäure der Gehalt an Essigsäure-Hydrat. Die dritte Kolumne enthält unter t die Beobachtungstemperatur, die vierte das für diese Temperatur giltige Leitungsvermögen unter 10⁸ k_t. Die letzte Kolumne enthält unter 10⁸ k₁₈ das für 18° aus den vorigen Werten abgeleitete Leitungsvermögen.

	p	t	10 ⁸ k _t	10 ⁸ k ₁₈
Ameisensäure	98,535	18,01	4,60	4,60
	100, —	17,98	2,60	2,60
Essigsäure	96,56	18,03	0,004	0,004

	p	s	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
Propionsäure	1,001	20,03	4,632	
		18,00	4,475	4,575
		15,02	4,252	
	5,011	20,00	3,935	
		18,01	3,689	3,641
		15,02	3,182	
	15,049	19,99	10,696	
		17,99	10,270	10,272
		15,07	9,696	
	20,024	20,00	10,141	
		18,02	9,734	9,737
		15,02	9,145	
Buttersäure	1,002	20,00	4,391	
		18,02	4,251	4,250
		15,04	4,064	
	15,029	19,98	9,257	
		18,07	8,940	8,929
		14,92	8,455	
	89,971	20,01	0,0152	
		18,07	0,0143	0,0143
		15,02	0,0133	
	100, —	17,97	0,0006	0,0006
Isobuttersäure	100, —	20,01	0,00047	
		18,02	0,00045	0,00045
		14,95	0,00041	
Valeriansäure	100, —	18,01	0,00039	0,00039
Capronsäure	100, —	18,05	0,00037	0,00037

In dem folgenden Paragraphen teile ich die aus der Betrachtung dieser Tabellen und den graphischen Darstellungen (Taf. II) hervorgehenden Folgerungen mit.

§ 6. Resultate.

In der Reihe der untersuchten Fettsäuren macht sich eine von dem Anfangsglied bis zu den Endgliedern fortschreitende Abnahme des Leitungsvermögens bemerkbar.

Die Fettsäuren bieten in konzentriertem Zustande dem elektrischen Strome einen ganz enormen Widerstand, leiten sogar schlechter als das bis jetzt möglichst rein dargestellte Wasser. Während das letztere nach den Versuchen von Kohlrausch, auf Quecksilber als Einheit bezogen, das Leitungsvermögen 10^{-10} 0,25 besitzt, liegt solches für die konzentrierten Fettsäuren — Ameisensäure, welche besser leitet, ausgenommen — zwischen 10^{-10} 0,07 und 10^{-10} 0,037.

Dass der Widerstand der Säuren in der homologen Reihe stets zunimmt, liess sich zweifellos feststellen; die absoluten Beträge der Leitungsvermögen für die konzentrierten Fettsäuren können jedoch auf keine grosse Genauigkeit Anspruch erheben, da die eingeschalteten Widerstände bei Benutzung eines Vergleichswiderstandes von 1 zu 100 mehr als 20 000 S.E. betrugen.

Die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Koncentration habe ich in Fig. 4 Taf. II graphisch dargestellt. Als Abscisse wurde der Procentgehalt an konzentrierter Säure, als Ordinate das Leitungsvermögen der verschiedenen Koncentrationen bei 18° aufgetragen. Die Leitungsvermögen der Ameisensäure-Lösungen wurden auf Quecksilber als Einheit bezogen mit 10^7 multiplicirt, die der anderen Säuren dagegen mit 10^8 . Die Ordinaten sind also bei der Ameisensäure auf $\frac{1}{10}$ ihrer Beträge reducirt.

Unter Berücksichtigung dieses Umstandes ergibt sich, dass jede Kurve die nächstfolgende gegen die Abscissenaxe

zu einschliesst. Die Gewichtsprocente an concentrirter Säure, für welche die Lösungen ein grösstes Leitungsvermögen haben, schreiten in der Reihe stets rückwärts. Für Ameisensäure findet man das Maximum des Leitungsvermögens — aus der Tabelle entnommen — bei einer circa 30, für Essigsäure bei einer circa 16, bei Propionsäure und Buttersäure bei einer circa 12 resp. 10 procentigen Lösung.

Obwol die nötigen Daten zur Umrechnung des Leitungsvermögens der Lösungen auf runde Procentgehalte vollständig vorliegen, habe ich mit Rücksicht auf den geringen Vorteil und die äusserst zeitraubende Arbeit auf dieselbe verzichtet. — Die Kurven zeigen einen so regelmässigen Verlauf, dass man das Leitungsvermögen für einen gewissen Procentgehalt ohne Weiteres der Tafel entnehmen kann.

Die Abhängigkeit des Leitungsvermögens der Lösungen von der Temperatur habe ich ebenfalls auf graphischem Wege übersichtlich in die Fig. 1, 2 u. 3 (Tab. II) dargestellt.

Die für je 5° zu 5° fortschreitenden Leitungsvermögen wurden als Abscissen, die Temperaturen als Ordinaten aufgetragen. Auch hier sind die das Leitungsvermögen darstellenden Abscissen bei der Ameisensäure auf $\frac{1}{10}$ ihrer Beträge reducirt.

Die so erhaltenen Temperatur-Kurven geben uns einen vollständig klaren Einblick in den Einfluss der Temperaturerhöhung auf das Leitungsvermögen.

Betrachten wir zuerst die Temperaturkurven einer und derselben Säure für ihre verschiedenen Lösungen. — Je grösseres Leitungsvermögen die Lösungen besitzen, um so mehr neigen sich die Temperaturkurven gegen die Abscissenaxe hin, zu gleicher Zeit nimmt ihre Konvexität gegen letztere zu.

Dieses Verhalten zeigt sich nicht nur bei den einzelnen Lösungen jeder Säure, sondern tritt auch bei den verschiedenen Fettsäuren untereinander auf.

Sind alle Leitungsvermögen auf Quecksilber als Einheit bezogen (also alle mit 10^8 multiplicirt), so übersieht man leicht, dass die Temperatur-Kurven der Ameisensäure den kleinsten Winkel mit der Abscissenaxe einschliessen, die der Buttersäure den grössten. Von der Ameisensäure an in die homologe Reihe fortschreitend, findet man dass sämtliche Temperaturkurven von einem Gliede zum anderen immer steiler und zu gleicher Zeit weniger gekrümmt werden.

Das elektrische Leitungsvermögen einer Lösung hängt wesentlich ab von dem Gehalte an concentrirter Säure. Mit wachsendem Leitungsvermögen wird der Einfluss der Temperaturerhöhung grösser; letzterer ist danach von dem Gehalte an concentrirter Säure abhängig, folgt darin jedoch keinem einfachen Gesetze. —

Behufs bequemerer Uebersicht der Temperatur-Coëfficienten erster und zweiter Ordnung habe ich diese in folgende Tabelle zusammengefasst. Es bedeuten darin:

p der Procentgehalt der Lösung an concentrirter Säure,

k_0 das auf Quecksilber als Einheit bezogene Leitungsvermögen bei 0° ,

α der Temperaturcoëfficient erster

β derjenige zweiter Ordnung aus der für jede Lösung aufgestellten Formel: $k_t = k_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$. —

Säure	p	k_0	α	β
Ameisensäure	4,943	0,00000034855	0,02871	— 0,00012447
	9,549	48995	2652	10742
	20,343	65292	2431	8783
	29,827	69897	2293	7555
	39,946	67136	2180	6633
	50,021	58886	2150	6817
	59,960	48254	2092	6659
	70,064	36629	1922	3381
	89,023	13047	2001	6006

Säure	p	k ₀	α	β
Essigsäure	4,33	0,000000075227	0,02887	— 0,00009173
	9,79	94185	2936	8453
	20,79	99500	3009	6589
	30,46	84490	3065	5578
	37,80	68346	3237	12094
	49,37	46056	3063	+ 0,00000122
	58,32	29567	3099	797
	67,50	16751	3330	776
	90,87	01279	4360	— 0,00008124
Propionsäure	10,078	0,000000069743	0,02848	— 0,00006825
	30,034	48491	3265	3424
	50,092	21642	3504	527
	69,991	04809	3520	+ 0,00004153
Buttersäure	5,024	0,000000056046	0,02587	— 0,00008181
	10,067	63231	2703	8912
	20,011	54500	3086	10115
	30,040	42282	3104	7571
	50,041	17645	3289	5112
	70,014	03150	3648	+ 0,00002008

Die aufgestellten Konstanten der Temperaturformeln erfüllen das Erforderniss der Uebereinstimmung der aus ihnen berechneten und der direkt beobachteten Werte in durchaus befriedigender Weise. Durch einen Blick in die Tabellen 1—28 kann man sich leicht hiervon überzeugen. Angestellte Rechnungen ergaben, dass der sogen. mittlere Beobachtungsfehler bei den Versuchen mit Ameisensäure im Mittel 0,25%, bei Essigsäure 0,35%, bei Propionsäure 0,23% und bei Buttersäure 0,19% betrug.

Eine Gesetzmässigkeit im Wachsen oder Abnehmen der Temperaturcoefficienten geht aus dieser Tabelle nicht hervor. Jedoch zeigt sich, dass die Temperaturcoefficienten zweiter

Ordnung im Allgemeinen so gross sind, dass sie einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf das aus der Temperaturformel berechnete Leitungsvermögen ausüben.

Bei einigen Kurven, welche mir aus den Tafeln als nahezu oder gänzlich geradlinig vorkamen, versuchte ich es, die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Temperatur durch eine lineare Gleichung darzustellen. Die Genauigkeit der Uebereinstimmung der aus der so erhaltenen Gleichung ersten Grades berechneten Werte mit denen der Beobachtung blieb im grossen Ganzen weit zurück gegen die, welche sich mit den entsprechenden Gleichungen zweiten Grades erreichen liess; der mittlere Beobachtungsfehler übertraf in den meisten Fällen den mit den quadratischen Gleichungen erhaltenen um mehr als das Dreifache. Mit zunehmender Konzentration von dem Procentgehalt an gerechnet, welcher einem Maximum des Leitungsvermögens entspricht, wurden die erhaltenen Differenzen immer kleiner. Nur für die 50⁰/₀-Propionsäure erhielt ich bei Benutzung der linearen Gleichung fast genau dieselben Werte für das berechnete Leitungsvermögen. Dieses zeigt die folgende Tabelle; darin bedeutet t die Beobachtungstemperatur; $10^8 k_t$ das bei dieser Temperatur beobachtete; $10^8 k_q$ und $10^8 k_l$ das für diese Temperatur aus der quadratischen, beziehungsweise linearen Gleichung berechnete Leitungsvermögen; d_q und d_l die Differenzen zwischen dem beobachteten und den beiden berechneten Leitungsvermögen.

t	$10^8 k_t$ beob.	$10^8 k_q$ ber.	$10^8 k_l$ ber.	d_q	d_l
40,02	5,172	5,181	5,184	+ 0,009	+ 0,012
35,05	5,810	4,808	4,809	— 0,002	— 0,001
30,01	4,442	4,430	4,429	— 0,012	— 0,013
25,02	4,065	4,055	4,053	— 0,010	— 0,012
19,98	3,670	3,679	3,673	+ 0,009	+ 0,003
18,03	3,523	3,528	3,526	+ 0,005	+ 0,003
15,03	3,296	3,302	3,300	+ 0,006	+ 0,004
10,00	2,914	2,921	2,921	+ 0,007	+ 0,007
5,01	2,545	2,544	2,545	— 0,001	$\pm$
0,00	2,170	2,164	2,167	— 0,006	— 0,003

In beiden Fällen beträgt der mittlere Beobachtungsfehler 0,24%.

Nach dem oben hervorgetretenen Umstande, dass der Temperatureinfluss mit dem Leitungsvermögen abnimmt, liess sich dieses Resultat erwarten.

Im Allgemeinen können wir folgenden Satz aussprechen:

Je näher das Leitungsvermögen einer Lösung dem Leitungsvermögen der sogenannten Maximal-Lösung liegt, um so mehr gibt die Darstellung der Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Temperatur durch eine lineare Gleichung zu erheblichen Fehlern Veranlassung.

Phys. Inst. der Univ. München. December 1887.

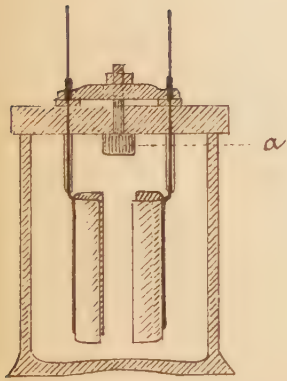


Fig. 1.



$\frac{1}{2}$

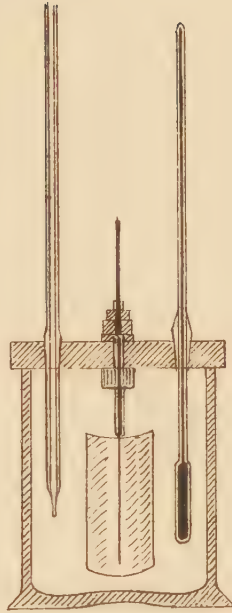


Fig. 2.



$\frac{1}{3}$



